

10/566 067

R E P U B L I Q U E F R A N C A I S S E



PCT/FR/2004/02034

FR04/2034

REC'D 05 NOV 2004

WIPO

PCT

BREVET D'INVENTION

CERTIFICAT D'UTILITÉ - CERTIFICAT D'ADDITION

COPIE OFFICIELLE

Le Directeur général de l'Institut national de la propriété industrielle certifie que le document ci-annexé est la copie certifiée conforme d'une demande de titre de propriété industrielle déposée à l'Institut.

Fait à Paris, le

08 JUIN 2004

Pour le Directeur général de l'Institut
national de la propriété industrielle
Le Chef du Département des brevets

Martine PLANCHE

DOCUMENT DE
PRIORITÉ

PRÉSENTÉ OU TRANSMIS
CONFORMÉMENT À LA RÈGLE
17.1. a) OU b)

INSTITUT
NATIONAL DE
LA PROPRIÉTÉ
INDUSTRIELLE

SIEGE
26 bis, rue de Saint-Petersbourg
75800 PARIS cedex 08
Téléphone : 33 (0)1 53 04 53 04
Télécopie : 33 (0)1 53 04 45 23
www.inpi.fr



26 bis, rue de Saint Pétersbourg
75800 Paris Cedex 08
Téléphone : 33 (1) 53 04 53 04 Télécopie : 33 (1) 42 94 86 54

1er dépôt

BREVET D'INVENTION CERTIFICAT D'UTILITÉ

Code de la propriété intellectuelle - Livre VI



REQUÊTE EN DÉLIVRANCE page 1/2



Cet imprimé est à remplir lisiblement à l'encre noire

DB 540 W / 010601

REMISE DES PIÈCES DATE 31 JUIL 2003 LIEU 75 INPI PARIS N° D'ENREGISTREMENT 0309424 NATIONAL ATTRIBUÉ PAR L'INPI DATE DE DÉPÔT ATTRIBUÉE PAR L'INPI 31 JUIL 2003		2 NOM ET ADRESSE DU DEMANDEUR OU DU MANDATAIRE À QUI LA CORRESPONDANCE DOIT ÊTRE ADRESSÉE CABINET BEAU DE LOMENIE 158, rue de l'Université 75340 PARIS CEDEX 07	
Vos références pour ce dossier (facultatif) 1B272700/664. J.I.I			
Confirmation d'un dépôt par télécopie		<input type="checkbox"/> N° attribué par l'INPI à la télécopie	
2 NATURE DE LA DEMANDE		Cochez l'une des 4 cases suivantes	
Demande de brevet		<input checked="" type="checkbox"/>	
Demande de certificat d'utilité		<input type="checkbox"/>	
Demande divisionnaire		<input type="checkbox"/>	
Demande de brevet initiale		N°	Date
ou demande de certificat d'utilité initiale		N°	Date
Transformation d'une demande de brevet européen		<input type="checkbox"/>	Date
Demande de brevet initiale		N°	Date
3 TITRE DE L'INVENTION (200 caractères ou espaces maximum) Protection contre l'oxydation de pièces en matériau composite contenant du carbone et pièces ainsi protégées			
4 DÉCLARATION DE PRIORITÉ OU REQUÊTE DU BÉNÉFICE DE LA DATE DE DÉPÔT D'UNE DEMANDE ANTÉRIEURE FRANÇAISE		Pays ou organisation Date N° Pays ou organisation Date N° Pays ou organisation Date N° <input type="checkbox"/> S'il y a d'autres priorités, cochez la case et utilisez l'imprimé «Suite»	
5 DEMANDEUR (Cochez l'une des 2 cases)		<input checked="" type="checkbox"/> Personne morale <input type="checkbox"/> Personne physique	
Nom ou dénomination sociale		SNECMA PROPULSION SOLIDE	
Prénoms			
Forme juridique		SOCIETE ANONYME	
N° SIREN			
Code APE-NAF			
Domicile ou siège	Rue	Les Cinq Chemins	
	Code postal et ville	31311817 LE HAILLAN	
	Pays	FRANCE	
Nationalité		FRANCAISE	
N° de téléphone (facultatif)		N° de télécopie (facultatif)	
Adresse électronique (facultatif)			
<input type="checkbox"/> S'il y a plus d'un demandeur, cochez la case et utilisez l'imprimé «Suite»			


Remplir impérativement la 2^{ème} page



1er dépôt

BREVET D'INVENTION
CERTIFICAT D'UTILITÉREQUÊTE EN DÉLIVRANCE
page 2/2

BR2

REMISE DES PIÈCES DATE 31 JUIL 2003 LIEU 75 INPI PARIS N° D'ENREGISTREMENT 0309424 NATIONAL ATTRIBUÉ PAR L'INPI		1H272700/664. JJJ	DB 540W / 210502
6 MANDATAIRE (s'il y a lieu) Nom Prénom Cabinet ou Société N° de pouvoir permanent et/ou de lien contractuel Adresse Rue Code postal et ville Pays N° de téléphone (facultatif) N° de télécopie (facultatif) Adresse électronique (facultatif)		CABINET BEAU DE LOMENIE 158, rue de l'Université 75 340 PARIS CEDEX 07 FRANCE 01 44 18 89 00 01 44 18 04 23	
7 INVENTEUR (S)		Les inventeurs sont nécessairement des personnes physiques	
Les demandeurs et les inventeurs sont les mêmes personnes		<input type="checkbox"/> Oui <input checked="" type="checkbox"/> Non : Dans ce cas remplir le formulaire de Désignation d'inventeur(s)	
8 RAPPORT DE RECHERCHE		Uniquement pour une demande de brevet (y compris division et transformation)	
Établissement immédiat ou établissement différé		<input checked="" type="checkbox"/> <input type="checkbox"/>	
Paiement échelonné de la redevance (en deux versements)		Uniquement pour les personnes physiques effectuant elles-mêmes leur propre dépôt <input type="checkbox"/> Oui <input checked="" type="checkbox"/> Non	
9 RÉDUCTION DU TAUX DES REDEVANCES		Uniquement pour les personnes physiques <input type="checkbox"/> Requis pour la première fois pour cette invention (joindre un avis de non-imposition) <input type="checkbox"/> Obtenue antérieurement à ce dépôt pour cette invention (joindre une copie de la décision d'admission à l'assistance gratuite ou indiquer sa référence) : AG _____	
10 SÉQUENCES DE NUCLEOTIDES ET/OU D'ACIDES AMINÉS		<input type="checkbox"/> Cochez la case si la description contient une liste de séquences	
Le support électronique de données est joint		<input type="checkbox"/>	
La déclaration de conformité de la liste de séquences sur support papier avec le support électronique de données est jointe		<input type="checkbox"/>	
Si vous avez utilisé l'imprimé «Suite», indiquez le nombre de pages jointes			
11 SIGNATURE DU DEMANDEUR OU DU MANDATAIRE (Nom et qualité du signataire) Jean-Jacques JOLY CPI n° 92.1123 		VISA DE LA PRÉFECTURE OU DE L'INPI L. MARIELLO	

5 Arrière-plan de l'invention

L'invention concerne la protection contre l'oxydation de pièces en matériau composite contenant du carbone, en particulier de pièces en matériau composite thermostuctural comprenant un renfort en fibres de carbone densifié par une matrice au moins partiellement en carbone.

- 10 Les matériaux composites thermostucturaux sont caractérisés par leurs bonnes propriétés mécaniques et leur capacité à les conserver à des températures élevées. Toutefois, en milieu oxydant, cette capacité de conserver des bonnes propriétés mécaniques à température élevée est conditionnée par la présence d'une protection efficace contre l'oxydation.
- 15 En effet, quel que soit le mode d'élaboration de tels matériaux, ils présentent inévitablement une porosité interne résiduelle ouverte offrant à l'oxygène du milieu ambiant un accès à coeur du matériau.

- En outre, dans certaines applications, notamment des disques de frein en matériau composite carbone/carbone (C/C) utilisés en
- 20 aéronautique, la protection contre l'oxydation doit conserver son efficacité en présence de catalyseurs d'oxydation (présents dans des produits déverglaçants utilisés sur les pistes d'atterrissage) et aussi en présence d'humidité (atterrissage et roulage sur des pistes humides).

- A cet effet, il est bien connu d'utiliser des protections à base de
- 25 phosphate d'aluminium, ou plus généralement à base de phosphates métalliques seuls ou en combinaison tels que des phosphates d'aluminium et de zinc. Le dépôt sur les pièces à protéger peut être contrôlé en quantité et en répartition géométrique, par exemple pour ne pas appliquer de composition de protection sur certaines parties des pièces telles que les
- 30 surfaces frottantes de disques de frein où la présence de la composition de protection pourrait affecter les propriétés tribologiques. On utilise avantageusement un produit surfactant qui favorise la pénétration en profondeur de la composition de protection et qui est appliqué au préalable ou mélangé directement à la composition de protection, et on
- 35 réalise une application de la composition de la même manière qu'une

peinture. On pourra se référer par exemple aux documents US 5 853 821, EP 0 747 334, EP 0 677 499 et EP 0 606 851.

L'efficacité de telles compositions est toutefois limitée au-delà d'un certain seuil de température, environ 1 000°C, à partir duquel
5 intervient la décomposition de leurs composés actifs.

Pour améliorer la tenue au-delà de ce seuil, il est possible de combiner des protections contre l'oxydation à base de phosphate(s) métallique(s) avec des barrières de diffusion qui s'opposent à l'accès de l'oxygène vers le matériau composite aux températures élevées, telles que
10 des phases vitreuses cicatrisantes ou des couches externes étanches, par exemple des couches externes en carbure de silicium (SiC) obtenues par dépôt chimique en phase vapeur ou par application d'une composition liquide contenant du carbure de silicium en suspension ou un précurseur de carbure de silicium (tel qu'une résine de type PCS - polycarbosilane -
15 qui est transformée en carbure de silicium par traitement thermique). Toutefois, le processus de formation de la protection complète contre l'oxydation est alors beaucoup plus complexe, car la protection est constituée de deux couches superposées nécessitant chacune un processus de mise en oeuvre spécifique.

20

Objets et résumé de l'invention

L'invention a pour but de fournir un procédé permettant de protéger contre l'oxydation des pièces en matériau composite contenant du carbone, avec une mise en oeuvre aisée et de façon efficace y compris
25 en présence de catalyseurs d'oxydation, en présence d'humidité et en cas d'exposition à des hautes températures, supérieures à 1 000°C.

Ce but est atteint grâce à un procédé comprenant l'application d'une composition d'imprégnation contenant au moins un phosphate métallique en solution, procédé dans lequel, conformément à l'invention,
30 on applique une composition contenant en outre du diborure de titane.

De façon connue, le diborure de titane TiB_2 se comporte comme un réservoir pour la formation très progressive d'oxydes tels TiO_2 , B_2O_3 qui sont capables de conférer à la protection contre l'oxydation un caractère de barrière de diffusion vis-à-vis de l'oxygène du milieu ambiant, permettant une tenue à haute température, c'est-à-dire au-delà de
35 1 000°C, typiquement jusqu'à 1 400°C ou plus.

Mais surtout, par l'association avec l'élément phosphore P présent dans la composition et avec un métal Me issu, soit du précurseur du phosphate employé, soit de l'exposition à un catalyseur d'oxydation du carbone provenant de l'extérieur, TiB_2 est capable de former des oxydes complexes de type $Ti-O-P-Me$. La formation de tels oxydes permet ainsi de piéger du catalyseur d'oxydation venant de l'extérieur sous la forme d'un verre, c'est-à-dire au-delà de $1000^{\circ}C$. Le verre ainsi formé contribue en outre à l'effet barrière de diffusion à l'oxygène jusqu'à au moins $1400^{\circ}C$ tout en étant insoluble dans l'eau, c'est-à-dire tout en permettant d'obtenir une protection stable en milieu humide.

Le diborure de titane est avantageusement présent dans la composition d'imprégnation sous forme de poudre, par exemple de granulométrie moyenne comprise entre $0,1\ \mu m$ et $200\ \mu m$.

La composition d'imprégnation peut comprendre des charges solides réfractaires autres que le diborure de titane, de préférence des charges autres que des borures, par exemple des charges de silice, alumine, argiles, notamment kaolin, talc, avantageusement sous forme de poudre.

Le ou les phosphates métalliques contenus dans la composition d'imprégnation peuvent être choisis parmi les phosphates d'aluminium, de zinc et de magnésium.

Typiquement, la composition d'imprégnation peut comprendre :

- entre 20 % et 70 % en masse de phosphate(s) métallique(s)
- entre 5 % et 50 % en masse de diborure de titane
- entre 20 % et 50 % en masse d'eau, et
- entre 0 % et 40 % en masse de charges solides autres que le diborure de titane.

L'application de la composition d'imprégnation est réalisée avantageusement comme une peinture, par exemple à la brosse ou par projection.

On pourra réaliser une étape préliminaire de traitement de la pièce en matériau composite par imprégnation par une solution aqueuse d'un agent surfactif et séchage de la solution aqueuse, de manière à conférer au matériau composite une mouillabilité accrue par la présence d'agent surfactif.

Selon une autre particularité de mise en oeuvre du procédé, celui-ci peut comprendre une étape d'application d'une solution d'au moins un phosphate métallique dépourvue de charges solides, avant application de la composition contenant au moins un phosphate métallique en solution, du diborure de titane et d'autre charges solides éventuelles. Du fait de sa plus faible viscosité, la solution dépourvue de charges solides, notamment de diborure de titane, peut pénétrer plus profondément dans la porosité résiduelle interne ouverte du matériau composite. De la sorte, la protection contre l'oxydation comprend un ou plusieurs phosphate(s) métallique(s) ancré(s) dans la profondeur de la porosité du matériau composite et une association phosphate(s) métallique(s), diborure de titane et autres charges solides éventuelles plus proche de la surface de matériau composite.

L'invention a aussi pour but de fournir une pièce en matériau composite contenant du carbone protégée contre l'oxydation.

Ce but est atteint grâce à une pièce munie d'une protection contre l'oxydation comprenant au moins un phosphate métallique et du diborure de titane.

La protection contre l'oxydation peut comprendre en outre des charges solides réfractaires autres que le diborure de titane.

Selon une particularité de l'invention, la protection contre l'oxydation présente une teneur en diborure de titane plus élevée dans une partie située à proximité d'une surface de la pièce que dans une partie plus éloignée en profondeur de la surface de la pièce. Ainsi, la protection contre l'oxydation peut être dépourvue de diborure de titane dans sa partie la plus éloignée de la surface de la pièce.

Brève description des dessins

D'autres particularités et avantages de l'invention ressortiront à la lecture de la description faite ci-après, à titre indicatif mais non limitatif, en référence aux dessins annexés, sur lesquels :

- la figure 1 est un ordinogramme montrant un mode de mise en oeuvre d'un procédé selon l'invention ;

- la figure 2 montre une variante du procédé de la figure 1 ; et

- les figures 3 à 12 montrent des courbes représentant la perte de masse d'échantillons en matériau composite C/C munis ou non d'une

protection contre l'oxydation conformément à l'invention et soumis à des tests d'oxydation dans diverses conditions.

Description détaillée de modes de réalisation de l'invention

5 L'invention s'applique à des pièces en matériau composite contenant du carbone, c'est-à-dire à des pièces formées d'un renfort fibreux densifié par une matrice, dans lesquelles les fibres de renfort et/ou la matrice sont au moins partiellement en carbone. Il s'agit typiquement de pièces en matériau composite C/C ou de pièces en matériau composite
10 à renfort en fibres de carbone et à matrice céramique ou matrice mixte carbone-céramique. Des exemples de telles pièces sont des disques de frein, notamment des disques de freins d'avions.

L'élaboration de pièces en matériau composite de ce type comprend la formation d'une structure fibreuse de renfort et la
15 densification de celle-ci par une matrice. La densification peut être réalisée par voie liquide, c'est-à-dire par imprégnation des fibres du renfort par une composition liquide contenant un précurseur de la matrice, par exemple une composition contenant une résine, et par transformation du précurseur par traitement thermique. La densification peut aussi être faite
20 par voie gazeuse, c'est-à-dire par infiltration chimique en phase vapeur.

Quel que soit le mode d'élaboration, le matériau composite obtenu présente une porosité résiduelle ouverte interne, c'est-à-dire un ensemble de pores inter-communicants dans l'épaisseur du matériau.

La mise en place d'une protection contre l'oxydation par
25 imprégnation au moyen d'une composition liquide consiste alors à former un revêtement des pores accessibles du matériau composite, sur une certaine profondeur à partir d'une surface de la pièce sur laquelle cette composition est appliquée.

Dans le mode de réalisation de la figure 1, une première phase
30 du procédé consiste à réaliser un traitement en profondeur de la pièce au moyen d'une solution aqueuse pénétrant au sein de la porosité ouverte du matériau (étape 10) et contenant un agent surfactif, ou agent mouillant. Après séchage (étape 20), l'agent surfactif présent sur la surface de pores du matériau confère à celui-ci une mouillabilité accrue.

35 Une telle phase préliminaire de traitement en profondeur de la pièce est décrite dans le document US 5 853 821 déjà cité.

On utilise avantageusement un agent surfactif, soluble dans l'eau et non ionique, tel qu'un acide gras oxyéthyléné, un alcool gras oxyéthyléné, un alkyl-phénol oxyéthyléné ou un ester de poly-ol supérieur. L'agent surfactif est ajouté à l'eau dans une proportion représentant de
5 préférence entre 0,05 % et 5 % du poids de l'eau afin de conserver à la solution aqueuse une fluidité lui permettant de pénétrer facilement au coeur du matériau.

Le traitement préliminaire de la pièce peut être réalisé pour également nettoyer le matériau composite. A cet effet, la pièce est par
10 exemple immergée dans un bac à ultrasons contenant l'agent surfactif en solution aqueuse.

Après traitement préliminaire, une première étape 30 d'imprégnation de la pièce en matériau composite par une solution aqueuse d'au moins un phosphate métallique peut être réalisée, sans
15 addition de charges solides, notamment sans addition de diborure de titane. On utilise un ou plusieurs phosphates choisis de préférence parmi des phosphates d'aluminium, de zinc et de magnésium. La proportion en masse de phosphate(s) dans la solution est de préférence comprise entre 20 % et 70 %.

L'étape suivante 40, qui peut être réalisée avant ou après séchage de la solution aqueuse de phosphate(s) métallique(s), consiste à réaliser une nouvelle imprégnation de la pièce mais en utilisant une composition contenant au moins un phosphate métallique en solution aqueuse et du diborure de titane TiB_2 sous forme de poudre. On utilise au
20 moins un phosphate métallique compris dans le groupe formé par des phosphates d'aluminium, de zinc et de magnésium.
25

Outre TiB_2 , des charges réfractaires solides supplémentaires peuvent être ajoutées à la composition d'imprégnation. Ces charges contribuent notamment au comblement de la porosité du matériau composite. De préférence, les charges réfractaires supplémentaires ne comportent pas de borures. Elles peuvent être choisies parmi des poudres
30 de silice, d'alumine, de kaolin, d'argile et de talc.

Typiquement, la composition d'imprégnation contient, en pourcentages en masse, entre 20 % et 70 % de phosphate(s)
35 métallique(s), entre 5 % et 50 % de TiB_2 , entre 20 % et 50 % d'eau et entre 0 % et 40 % de charges solides supplémentaires.

Afin de conserver une capacité d'imprégnation en profondeur dans le matériau composite, la granulométrie moyenne de la poudre de TiB_2 est de préférence comprise entre $0,1\ \mu m$ et $200\ \mu m$. Il en est de même pour la granulométrie de la ou des poudres formant les charges solides supplémentaires.

La solution aqueuse, lors de l'étape 30, puis la composition d'imprégnation, lors de l'étape 40 peuvent être appliquées à la surface de la pièce en matériau composite sous pression atmosphérique, par exemple par peinture au moyen d'un pinceau ou d'une brosse ou par pulvérisation. Il n'est pas nécessaire de faire appel à une surpression ou au vide pour forcer la composition d'imprégnation à pénétrer profondément sous l'effet d'une différence de pression. En outre, l'application de la composition d'imprégnation peut facilement être réalisée de façon sélective sur certaines parties seulement de la pièce. Dans le cas de disques de frein, cela permet de ne pas appliquer de protection contre l'oxydation sur les faces frottantes, ce qui, sinon, pourrait affecter le comportement tribologique.

L'étape 30 peut être répétée plusieurs fois consécutivement, de même que l'étape 40.

Après l'étape 40, on procède à un séchage, par exemple en étuve à l'air, jusqu'à environ $350^\circ C$ (étape 50).

Après séchage, la pièce est traitée thermiquement dans un four sous atmosphère neutre, par exemple sous atmosphère d'azote (étape 60), ce qui permet de former le composé actif pour la protection contre l'oxydation catalytique du carbone. Le traitement thermique est réalisé en élevant la température jusqu'à environ $700^\circ C$ à $900^\circ C$.

On notera que la phase préliminaire (étapes 10, 20) et l'étape 30, sont optionnelles. Toutefois, la phase préliminaire permet d'assurer une imprégnation à coeur dans le matériau. Quant à l'étape 30, elle permet d'assurer la présence d'une protection contre l'oxydation à base de phosphate(s) en profondeur dans le matériau, la pénétration de la composition d'imprégnation jusqu'au coeur du matériau lors de l'étape 40 étant moins aisée en raison de la viscosité plus élevée de cette composition d'imprégnation. On obtient ainsi une pièce protégée contre l'oxydation avec une protection qui présente une teneur en diborure de titane plus élevée dans une partie située à proximité d'une surface de la

pièce que dans une partie plus éloignée de la surface de la pièce. La protection contre l'oxydation mise en place peut même être dépourvue de diborure de titane ou de charges solides supplémentaires dans sa partie la plus éloignée de la surface de la pièce.

5 En variante (figure 2), après la phase de traitement préliminaire (étapes 10 et 20), on réalise une imprégnation (étape 30') par une composition contenant au moins un phosphate métallique en solution aqueuse et du diborure de titane.

10 La proportion de TiB_2 dans la composition d'imprégnation est toutefois de préférence limitée pour permettre une pénétration en profondeur. Typiquement, la composition d'imprégnation comprend, en pourcentages en masse, entre 20 % et 70 % de phosphate(s) métallique(s), et entre 5 % et 30 % de TiB_2 , le reste étant de l'eau. Pour la même raison, on choisit une poudre de TiB_2 de granulométrie moyenne
15 assez faible, par exemple inférieure à 100 μm .

Le procédé est ensuite poursuivi par des étapes 40, 50 et 60 d'imprégnation, de séchage et de traitement thermique semblables à celles du procédé de la figure 1.

20 Les exemples donnés plus loin montrent que la présence de TiB_2 conduit à une amélioration nette du comportement en milieu oxydant des pièces protégées conformément à l'invention, en comparaison avec l'état de la technique illustré notamment par le document US 5 853 821, dans le cas d'exposition à des hautes températures (1 000°C ou plus), en présence d'humidité et en présence de catalyseurs d'oxydation du
25 carbone.

La déposante pense qu'outre la formation de B_2O_3 et TiO_2 par oxydation en cours d'utilisation, la présence de TiB_2 permet par association avec l'élément P et le métal Me issu du ou des phosphates ou d'un catalyseur d'oxydation éventuellement présent, la formation d'oxydes
30 complexes Ti-P-O-Me capables de relayer au-delà de 1 000°C environ l'action protectrice du ou des phosphate(s) métallique(s), y compris en milieu humide, d'une part par piégeage du catalyseur d'oxydation et, d'autre part, par contribution à l'effet de barrière de diffusion à l'oxygène apporté par les oxydes simples B_2O_3 et TiO_2 .

35 On notera aussi que ces propriétés n'apparaissent pas se retrouver avec des borures autres que TiB_2 , de sorte que l'emploi ou

l'ajout de borures autres que TiB_2 comme charges solides réfractaires supplémentaires apparaît plutôt indésirable.

Exemple 1

5 Des échantillons en matériau composite C/C ont été réalisés de la façon suivante.

Des nappes fibreuses unidirectionnelles en fibres de précurseur de carbone (polyacrylonitrile préoxydé) sont superposées dans des directions différentes et liées entre elles par aiguilletage au fur et à mesure de leur superposition. La préforme fibreuse ainsi obtenue est soumise à un traitement thermique, pour transformer le précurseur en carbone par pyrolyse, puis densifiée par une matrice de carbone pyrolytique par infiltration chimique en phase vapeur. Un tel procédé est bien connu en soi. On pourra notamment se référer au document
10 US 4 790 052. Des échantillons parallélépipédiques de dimensions 20 x 25 x 8 mm sont découpés dans le bloc de matériau C/C ainsi obtenu.

Plusieurs échantillons sont munis d'une protection contre l'oxydation par un processus comprenant les étapes suivantes :

(a) traitement préliminaire des échantillons par immersion dans
20 un bac à ultrasons contenant une solution aqueuse d'agent surfactif à base d'isononylphénol polyéthoxylé disponible auprès de la société allemande Hüls sous la dénomination "Marlophen NP9", l'agent surfactif étant présent dans la solution à raison de 5 % en poids. Après imprégnation, les échantillons sont séchés en étuve, laissant les pores du
25 matériau composite tapissés d'agent surfactif ;

(b) application au pinceau sur les faces des échantillons d'une solution aqueuse contenant 50 % en poids de dihydrogénophosphate d'aluminium $Al(H_2PO_4)_3$, le reste étant de l'eau, une telle solution étant notamment commercialisée en France par la société Europhos sous la
30 dénomination phosphate aluminique (des solutions aqueuses de $Al(H_2PO_4)_3$ sont disponibles auprès d'autres fournisseurs, notamment la société allemande Chemische Fabrik Budenheim KG) ;

(c) après quelques minutes, et avant séchage de la solution de $Al(H_2PO_4)_3$, application au pinceau sur les faces des échantillons d'une
35 solution aqueuse contenant 35 % en poids d' $Al(H_2PO_4)_3$ et 44 % en poids

de poudre de TiB_2 de granulométrie moyenne environ égale à $10\ \mu m$, le reste étant de l'eau ;

- (d) séchage en étuve à l'air avec montée lente en température jusqu'à $350^\circ C$ (environ $1^\circ C/min$) et paliers de 5 h à $90^\circ C$, 3 h à $150^\circ C$,
5 1 h à $220^\circ C$ et 1 h à $350^\circ C$; et

(e) traitement thermique dans un four sous atmosphère d'azote selon un cycle comprenant :

- montée en température jusqu'à $300^\circ C$ à une vitesse d'environ $5^\circ C/min$;
- 10 - montée de $300^\circ C$ à $700^\circ C$ à une vitesse d'environ $2^\circ C/min$, et
- palier de 5 h à $700^\circ C$.

Des échantillons ainsi protégés selon un processus conforme à l'invention ont été soumis aux tests d'oxydation respectifs suivants, chaque test étant réalisé sur trois échantillons :

- 15 (I) Un cycle d'oxydation par exposition à l'air à $650^\circ C$ pendant 5 h, retour à la température ambiante et "pollution" par immersion dans une solution aqueuse contenant 5 % en masse d'acétate de potassium, le reste étant de l'eau, et quatre cycles d'oxydation par expositions successives à l'air à $650^\circ C$ pendant 5 h, avec retours intermédiaires à
- 20 température ambiante (l'acétate de potassium étant un catalyseur d'oxydation de carbone et un constituant habituel de compositions déverglaçantes pour des pistes d'aéroport) ;
- (II) test semblable au test (I) mais avec des cycles d'oxydation comprenant une exposition à l'air à $850^\circ C$ pendant 30 min ;
- 25 (III) un cycle d'oxydation par exposition à l'air à $650^\circ C$ pendant 5 h, exposition à l'air à $1\ 000^\circ C$ pendant 1 h, pollution par immersion dans une solution aqueuse d'acétate de potassium (à 5 % en masse), et deux cycles d'oxydation successifs par exposition à l'air à $650^\circ C$ pendant 5 h ;
- (IV) un cycle d'oxydation par exposition à l'air à $650^\circ C$ pendant 5 h,
- 30 exposition à l'air à $1\ 200^\circ C$ pendant 20 min, pollution par immersion dans une solution aqueuse d'acétate de potassium (à 5 % en masse) et deux cycles d'oxydation successifs par exposition à l'air à $650^\circ C$ pendant 5 h ;
- (V) test semblable au test (IV) mais sans pollution par l'acétate de potassium ;

(VI) test semblable au test (IV) mais sans pollution par l'acétate de potassium et une exposition à l'air à 1 400°C pendant 10 min (au lieu de 1 200°C pendant 20 min) après le premier cycle d'oxydation ;

5 (VII) test semblable au test (IV) mais en remplaçant l'étape de pollution par l'acétate de potassium par une étape d'immersion dans de l'eau du robinet à température ambiante pendant 24 h ;

(VII) test semblable au test (IV) mais en remplaçant l'étape de pollution par l'acétate de potassium par une étape d'immersion dans de l'eau bouillante pendant 1 h.

10 A titre de comparaison, chaque test a aussi été réalisé sur trois échantillons de même matériau composite C/C mais protégés par le procédé de l'art antérieur décrit dans le document US 5 853 821, c'est-à-dire un procédé comprenant des étapes telles que les étapes (a), (b) (répétée une fois), (d) et (e) ci-dessus, donc sans imprégnation par une
15 composition contenant TiB_2 .

Le tableau I ci-dessous et les courbes des figures 3 à 10 montrent les pertes de masse mesurées après chaque test, en pourcentage par rapport à la masse initiale, sur les échantillons protégés selon un processus conforme à l'invention et sur les échantillons de
20 référence protégés selon le procédé de l'art antérieur.

Tableau I

Test	Perte de masse relative					
	Echantillons protégés conformément à l'invention selon l'exemple 1			Echantillons protégés de référence		
(I) - 1 x 5 h - 650°C - pollution acétate K - 4 x 5 h - 650°C	5,5 %	6,9 %	7,3 %	6,7 %	7 %	8 %
(II) - 1 x 30 min - 850°C - pollution acétate K - 4 x 30 min - 850°C	5,2 %	5,5 %	7 %	4,4 %	6,9 %	7,3 %
(III) - 1 x 5 h - 650°C - 1 x 1 h - 1 000°C - pollution acétate K - 2 x 5 h - 650°C	9 %	9,5 %	14 %	17,5 %	18 %	23 %
(IV) - 1 x 5 h - 650°C - 1 x 20 min - 1 200°C - pollution acétate K - 2 x 5 h - 650°C	11 %	12 %	22 %	35 %	39 %	56 %
(V) - 1 x 5 h - 650°C - 1 x 20 min - 1 200°C - 2 x 5 h - 650°C	2,6 %	2,6 %	3,4 %	9,2 %	13 %	13 %
(VI) - 1 x 5 h - 650°C - 1 x 10 min - 1 400°C - 2 x 5 h - 650°C	2 %	3 %	3,5 %	11,5 %	27 %	43,5 %
(VII) - 1 x 5 h - 650°C - 1 x 20 min - 1200°C - 24 h immersion eau température ambiante - 2 x 5 h - 650°C	6,5 %	7,5 %	8 %	29 %	31 %	37 %
(VIII) - 1 x 5 h - 650°C - 1 x 20 min - 1 200°C - 1 h immersion eau bouillante - 2 x 5 h - 650°C	7,5 %	8 %	9 %	15,5 %	26 %	31 %

Les résultats des tests montrent que, par rapport à l'art antérieur considéré, la protection contre l'oxydation mise en oeuvre selon un procédé conforme à l'invention présente les caractéristiques suivantes :

- une efficacité semblable en présence de catalyseur d'oxydation du carbone pour une exposition à des températures de 650°C et 850°C,
- une efficacité très sensiblement accrue en présence de catalyseur d'oxydation après exposition à 1000°C (en moyenne environ 11 % de perte de masse contre 20 %) et à 1200°C (en moyenne environ 14 % de perte de masse contre 43 %),
- une efficacité considérablement accrue en l'absence de catalyseur d'oxydation après exposition à 1200°C (en moyenne environ 3 % de perte de masse contre 12 %) et à 1400°C (en moyenne environ 3 % de perte de masse, contre 24 % et plus de dispersion des résultats),
- une efficacité considérablement plus élevée en environnement humide (en moyenne environ 7 % de perte masse contre 32 % après immersion dans de l'eau à température ambiante pendant 24 h, et en moyenne environ 8 % de perte de masse contre 24 % et une forte dispersion des résultats après immersion dans de l'eau bouillante pendant 1 h).

Exemple 2

On procède comme dans l'exemple 1, mais en utilisant, dans l'étape (c), une composition d'imprégnation contenant, en pourcentage massiques, 32 % de $\text{Al}(\text{H}_2\text{PO}_4)_3$ et 56 % de ZrB_2 , le reste étant de l'eau.

Plusieurs échantillons protégés selon le procédé de l'exemple 2 sont soumis à un test d'oxydation identique au test (V) ci-dessus.

Le tableau II ci-dessous montre les pertes de masse relatives mesurées sur les différents échantillons après réalisation du test d'oxydation (en pourcentage par rapport à la masse initiale). A titre de comparaison, on a reporté dans le tableau II les pertes de masse observées lors du même test d'oxydation sur des échantillons protégés selon l'exemple 1 et sur des échantillons protégés de référence.

Tableau II (Test 1 x 5 h - 650°C + 1 x 20 min - 1 200°C + 2 x 5 h - 650°C)

Echantillons	Perte de masse
Protégés selon exemple 1	2,6 %
	2,6 %
	3,4 %
Protégés selon exemple 2	10,1 %
	11,4 %
	12,5 %
De référence	9,2 %
	13 %
	13 %

5 Les résultats montrent que la substitution de TiB_2 par ZrB_2 dans la composition d'imprégnation se traduit par une perte sensible d'efficacité de la protection contre l'oxydation, celle-ci étant voisine de celle observée sur un échantillon protégé selon l'art antérieur.

10 Exemple 3

On utilise des échantillons en matériau composite C/C tels que ceux utilisés dans l'exemple 1 et on met en place une protection contre l'oxydation en modifiant le processus décrit dans l'exemple 1 de la façon suivante :

- 15 - utilisation lors de l'étape (b) d'une composition d'imprégnation contenant, en pourcentages massiques, 44 % de $Al(H_2PO_4)_3$ et 14 % de TiB_2 en poudre de granulométrie moyenne environ égale à 10 μm , le reste étant de l'eau,
- 20 - utilisation lors de l'étape (c) d'une composition d'imprégnation contenant, en pourcentages massiques, 34 % de $Al(H_2PO_4)_3$ et 39 % de TiB_2 en poudre de granulométrie moyenne environ égale à 10 μm .

Exemple 4

- 25 On procède comme dans l'exemple 3, mais en utilisant, lors de l'étape (b), une composition contenant, en pourcentages massiques, 39 % de $Al(H_2PO_4)_3$ et 28 % de TiB_2 en poudre de granulométrie moyenne

environ égale à 10 μm , le reste étant de l'eau, et, lors de l'étape (c), une composition contenant, en pourcentages massiques, 35 % de $\text{Al}(\text{H}_2\text{PO}_4)_3$ et 44 % de TiB_2 en poudre de granulométrie moyenne environ égale à 10 μm .

- 5 Deux échantillons E_3 , E_4 protégés selon les procédés des exemples 3 et 4, respectivement sont soumis à un test d'oxydation identique au test (IV) ci-dessus.

- 10 Le tableau III ci-dessous et la figure 11 montrent les pertes de masse relatives mesurées (en pourcentage par rapport à la masse initiale) après réalisation du test d'oxydation, en reprenant les résultats obtenus avec des échantillons E_1 , E'_1 , E''_1 protégés selon l'exemple 1 et des échantillons protégés de référence E_R , E'_R , E''_R .

Tableau III (Test 1 x 5 h - 650°C + 1 x 20 min - 1 200°C + pollution
acétate de K + 2 x 5 h - 650°C)

Echantillon E_3 protégé selon exemple 3	Echantillon E_4 protégé selon exemple 4	Echantillons E_1 , E'_1 , E''_1 protégés selon exemple 1			Echantillons E_R , E'_R , E''_R protégés de référence		
10 %	9,5 %	11 %	12 %	22 %	35 %	39 %	56 %

- 20 On constate que l'incorporation de TiB_2 dans la première composition d'imprégnation contenant du phosphate permet d'obtenir une protection efficace. Elle rend toutefois moins aisée une imprégnation à coeur.

- 25 Les exemples qui précèdent démontrent l'avantage déterminant apporté par l'utilisation de TiB_2 comme source de formation d'oxydes capables d'assurer une fonction de barrière de protection vis-à-vis de l'oxygène du milieu ambiant et, capables de former avec le phosphore et le métal (qu'il provienne du ou des phosphate(s) employés ou d'un catalyseur d'oxydation du carbone), des verres résistants à l'humidité et piégeant des catalyseurs d'oxydation venant de l'extérieur.

Exemple 5

On procède comme dans l'exemple 1 à l'exception de l'étape (c) où l'on utilise une composition contenant, en poids, 23 % de $\text{Al}(\text{H}_2\text{PO}_4)_3$, 37 % de poudre de TiB_2 , 9 % de poudre de kaolin et 30 % d'eau.

5

Exemple 6

On procède comme dans l'exemple 1 à l'exception de l'étape (c) où l'on utilise une composition contenant, en poids, 24 % de $\text{Al}(\text{H}_2\text{PO}_4)_3$, 39 % de poudre de TiB_2 , 5 % de poudre de kaolin, 5 % de poudre d'alumine et 27 % d'eau.

10

Exemple 7

On procède comme dans l'exemple 1 à l'exception de l'étape (c) où l'on utilise une composition contenant, en poids, 25 % de $\text{Al}(\text{H}_2\text{PO}_4)_3$, 40 % de poudre de TiB_2 , 10 % d'hydroxyde d'aluminium $\text{Al}(\text{OH})_3$ et 25 % d'eau.

15

Exemple 8

On procède comme dans l'exemple 1 à l'exception de l'étape (c) où l'on utilise une composition contenant, en poids, 25 % de $\text{Al}(\text{H}_2\text{PO}_4)_3$, 40 % de poudre de TiB_2 , 10 % de phosphate de zinc $\text{Zn}_3(\text{PO}_4)_2$ et 25 % d'eau.

20

Exemple 9

On procède comme dans l'exemple 1 à l'exception de l'étape (c) où l'on utilise une composition contenant, en poids, 25 % de $\text{Al}(\text{H}_2\text{PO}_4)_3$, 40 % de poudre de TiB_2 , 10 % de métaphosphate d'aluminium $\text{Al}(\text{PO}_3)_3$ et 25 % d'eau.

25

Des échantillons E_5 et E'_5 protégés selon l'exemple 5, E_6 , E'_6 et E''_6 protégés selon l'exemple 6, E_7 et E'_7 protégés selon l'exemple 7, E_8 et E'_8 protégés selon l'exemple 8, et E_9 et E'_9 protégés selon l'exemple 9 sont soumis à un test d'oxydation identique au test (V) ci-dessus.

30

La figure 12 montre les pertes de masse relatives mesurées (en pourcentage par rapport à la masse initiale) pour ces différents

35

échantillons, ainsi que pour des échantillons E_1 , E'_1 , E''_1 protégés selon l'exemple 1 et des échantillons protégés de référence E_R , E'_R .

On constate que les échantillons protégés selon les exemples 5 à 9, présentent une tenue à l'oxydation améliorée par rapport aux échantillons de référence, même si elle est plus ou moins dégradée par rapport aux échantillons protégés selon l'exemple 1. Cela démontre la possibilité, dans le cadre de l'invention, d'utiliser des charges solides inertes (kaolin, alumine) permettant de diminuer le coût, de même que des charges réactives (hydroxyde d'aluminium), des phosphates autres que $Al(H_2PO_4)_3$ dotés de propriétés anticatalytiques (tel que phosphate de zinc) ou encore un phosphate d'aluminium autre que $Al(H_2PO_4)_3$.

La proportion en poids d'un ou plusieurs de ces constituants autres que TiB_2 , $Al(H_2PO_4)_3$ et H_2O dans la composition utilisée pour application de la deuxième couche de protection (étape (c)) est de préférence comprise entre 0 % et 40 %.

REVENDECATIONS

1. Procédé de protection contre l'oxydation d'une pièce en matériau composite contenant du carbone et présentant une porosité résiduelle interne ouverte, comprenant l'utilisation d'une solution contenant au moins un phosphate métallique, caractérisé en ce qu'il comprend au moins une étape d'application d'une composition d'imprégnation contenant au moins un phosphate métallique et du diborure de titane.
2. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que le diborure de titane est présent dans la composition d'imprégnation sous forme de poudre de granulométrie comprise entre 0,1 μm et 200 μm .
3. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 et 2, caractérisé en ce que la composition d'imprégnation contient en outre des charges solides réfractaires.
4. Procédé selon la revendication 3, caractérisé en ce que les charges solides réfractaires supplémentaires sont choisies parmi la silice, l'alumine, des argiles, le kaolin et le talc.
5. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 4, caractérisé en ce que la composition d'imprégnation contient au moins un phosphate métallique choisi parmi les phosphates d'aluminium, de zinc et de magnésium.
6. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 5, caractérisé en ce que la composition d'imprégnation contient, en pourcentages en masse, entre 20 % et 70 % de phosphate(s) métallique(s), entre 5 % et 50 % de diborure de titane, entre 20 % et 50 % d'eau et entre 0 % et 40 % de charges solides réfractaires autres que le diborure de titane.
7. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 6, caractérisé en ce qu'il comprend une phase préliminaire de traitement de la pièce en matériau composite par imprégnation par une solution contenant un agent surfactif et séchage, de manière à conférer au matériau composite une mouillabilité accrue par la présence de l'agent surfactif.
8. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 7, caractérisé en ce qu'il comprend au moins une étape d'application d'une

solution d'au moins un phosphate métallique dépourvue de charges solides, avant application de la composition d'imprégnation contenant au moins un phosphate métallique en solution et du diborure de titane.

- 5 9. Pièce en matériau composite contenant du carbone et munie d'une protection contre l'oxydation comprenant au moins un phosphate métallique, caractérisée en ce que la protection contre l'oxydation comprend en outre du diborure de titane.

- 10 10. Pièce selon la revendication 9, caractérisée en ce que la protection contre l'oxydation comprend en outre des charges solides réfractaires.

- 15 11. Pièce selon l'une quelconque des revendications 9 et 10, caractérisée en ce que la protection contre l'oxydation présente une teneur en diborure de titane plus élevée dans une partie située à proximité d'une surface de la pièce que dans une partie plus éloignée en profondeur de la surface de la pièce.

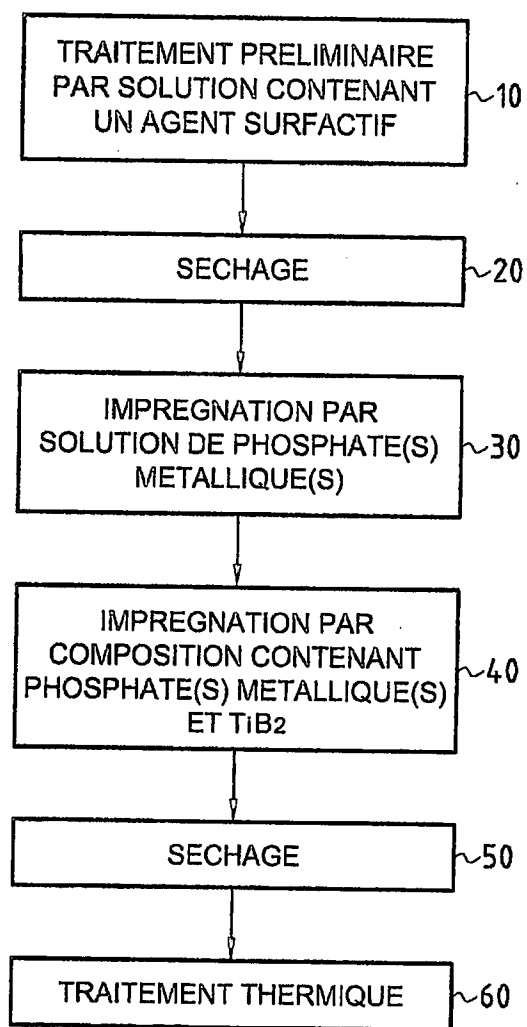


FIG.1

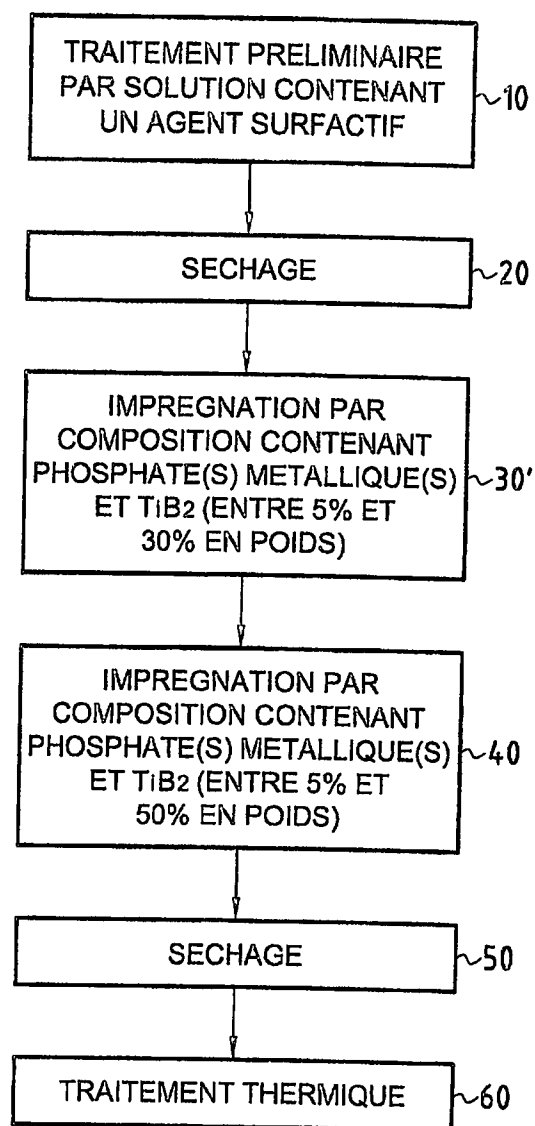


FIG.2

2/6

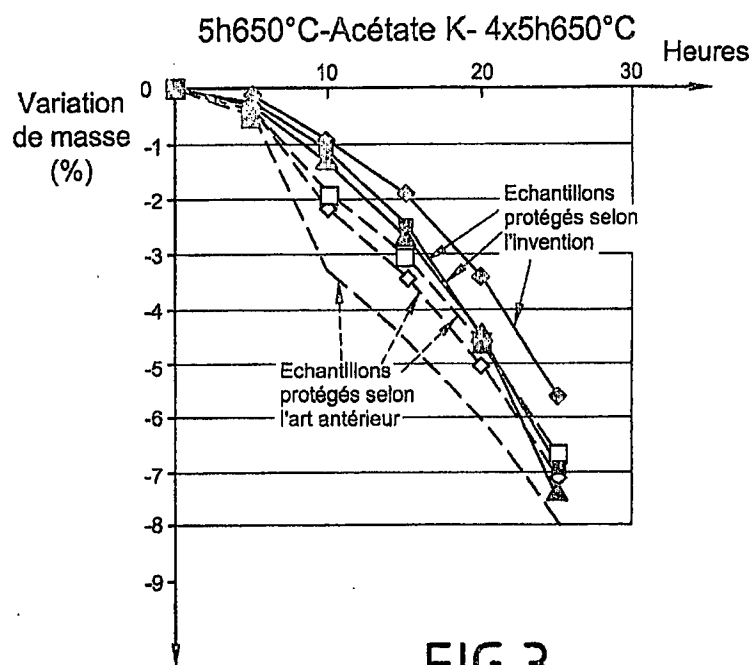


FIG.3

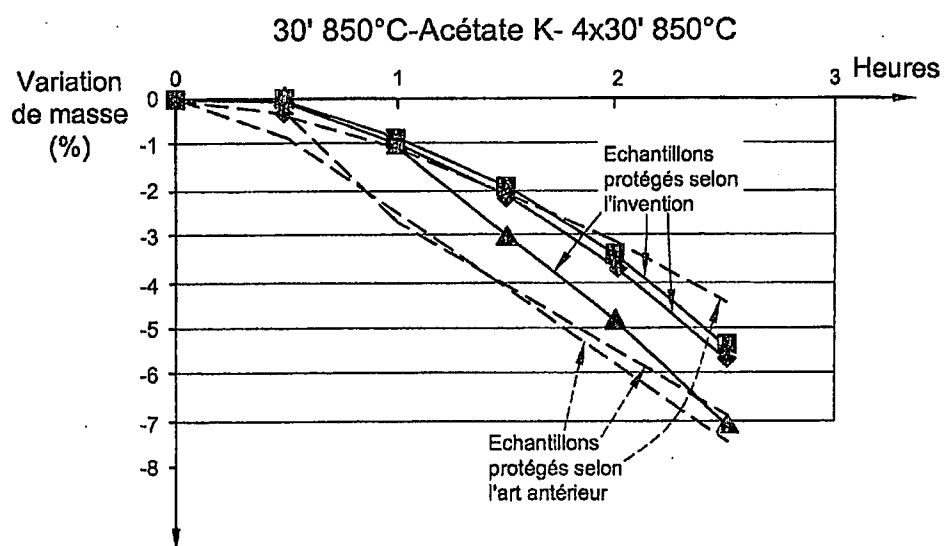


FIG.4

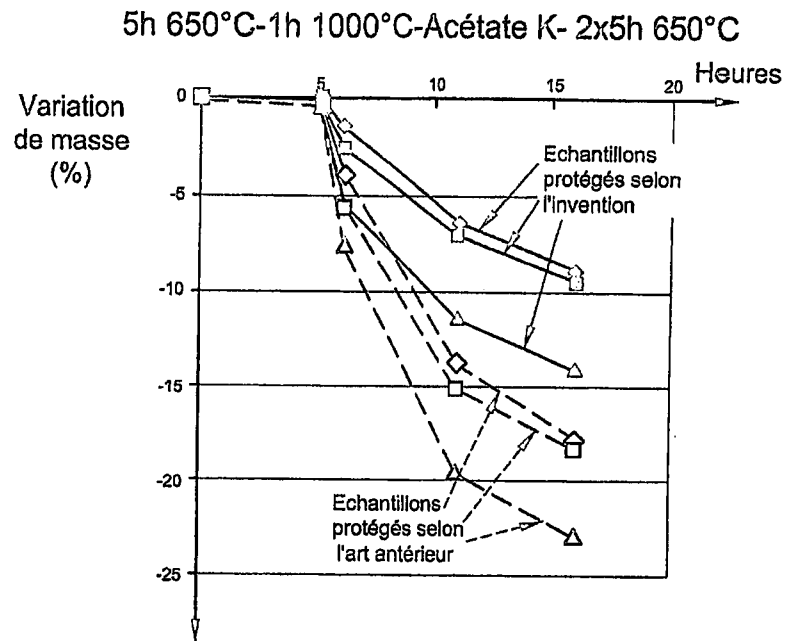


FIG.5

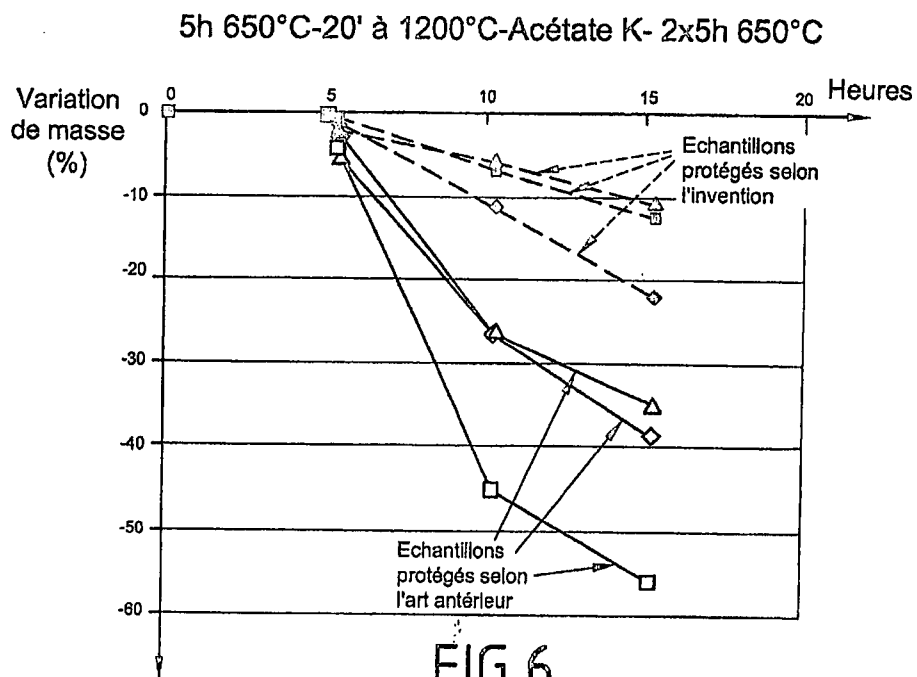
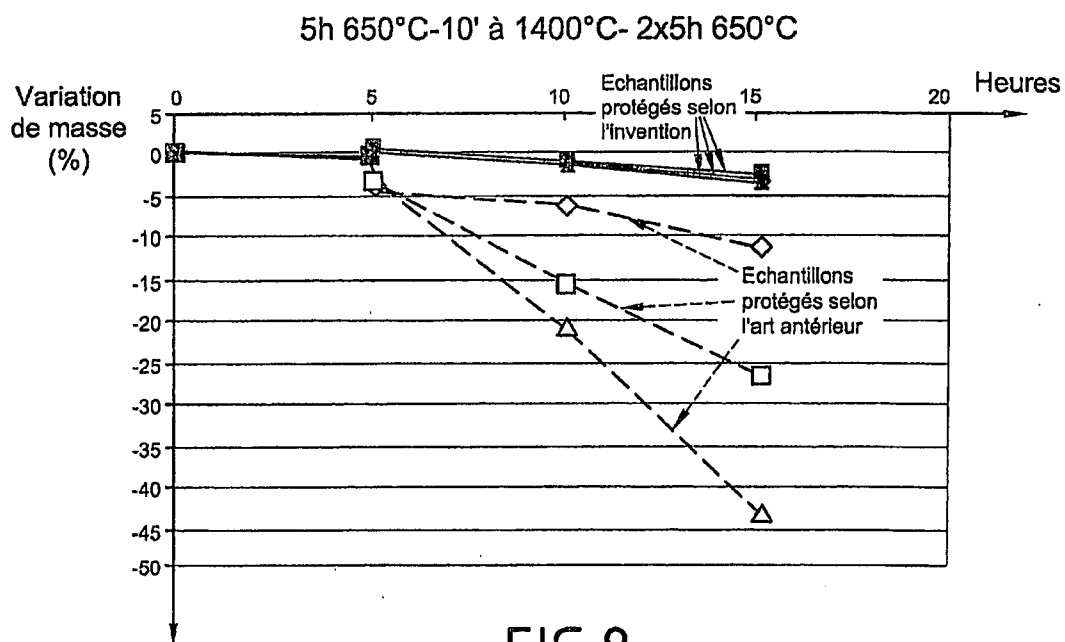
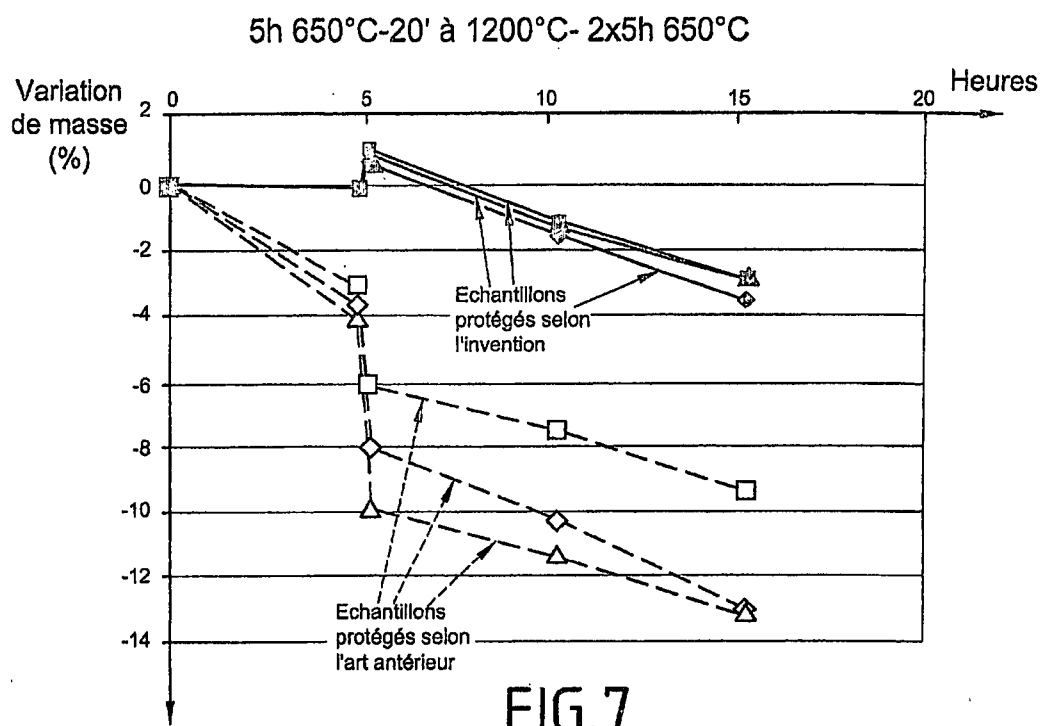


FIG.6

4/6



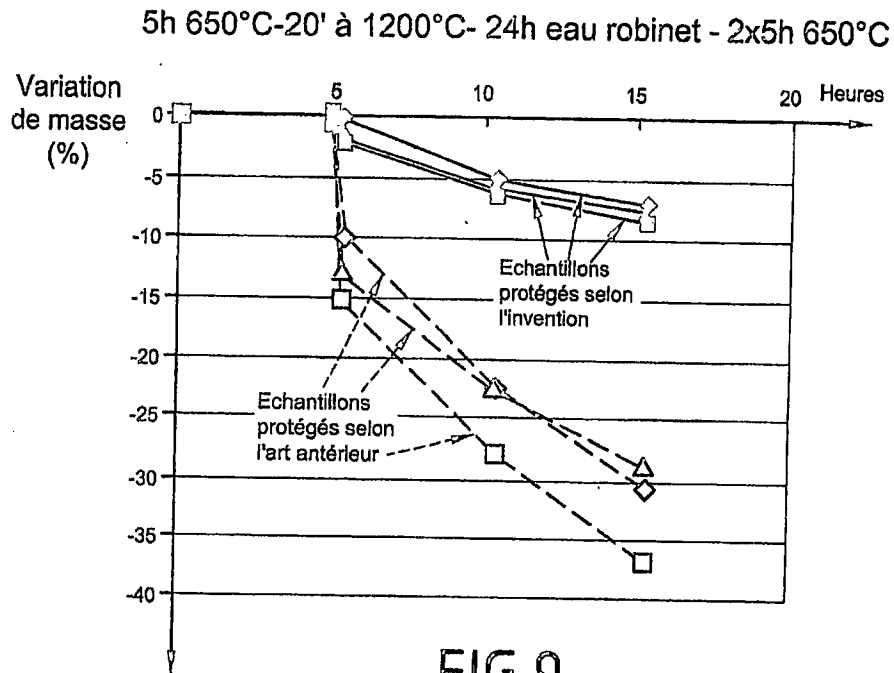


FIG.9

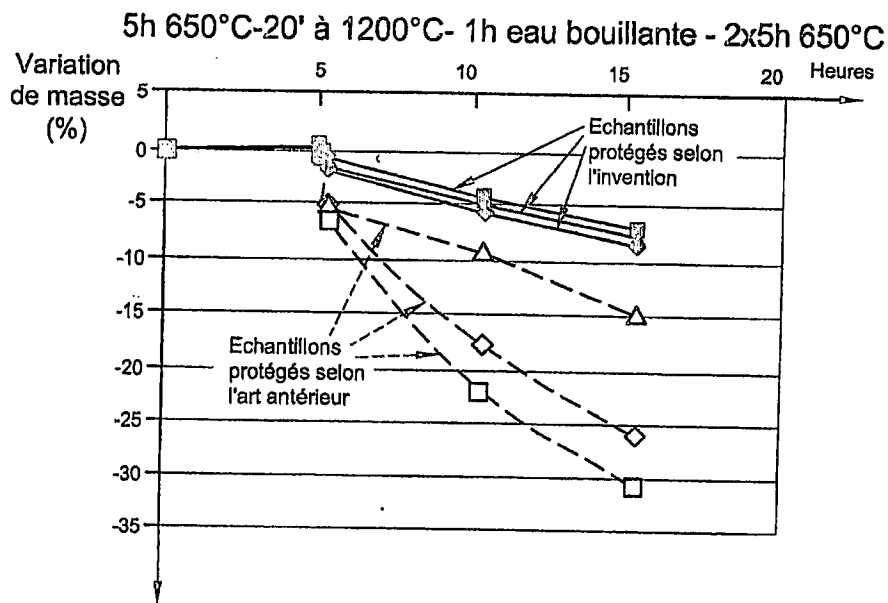


FIG.10

6/6

5h 650°C-20' à 1200°C- Acétate K - 2x5h 650°C

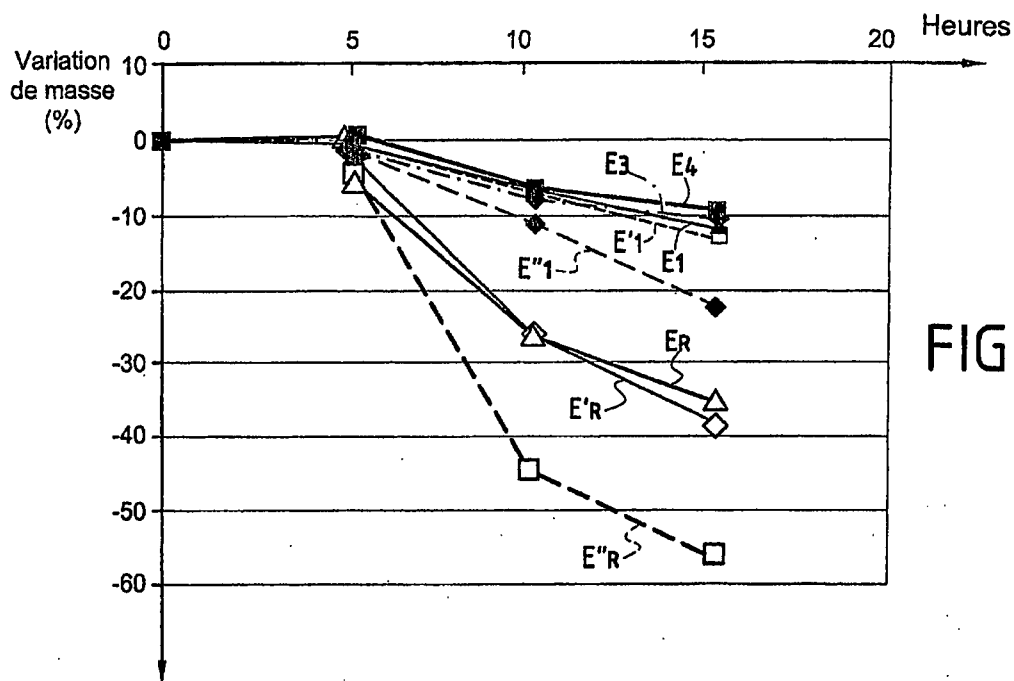


FIG.11

5h 650°C-20' à 1200°C-2x5h 650°C

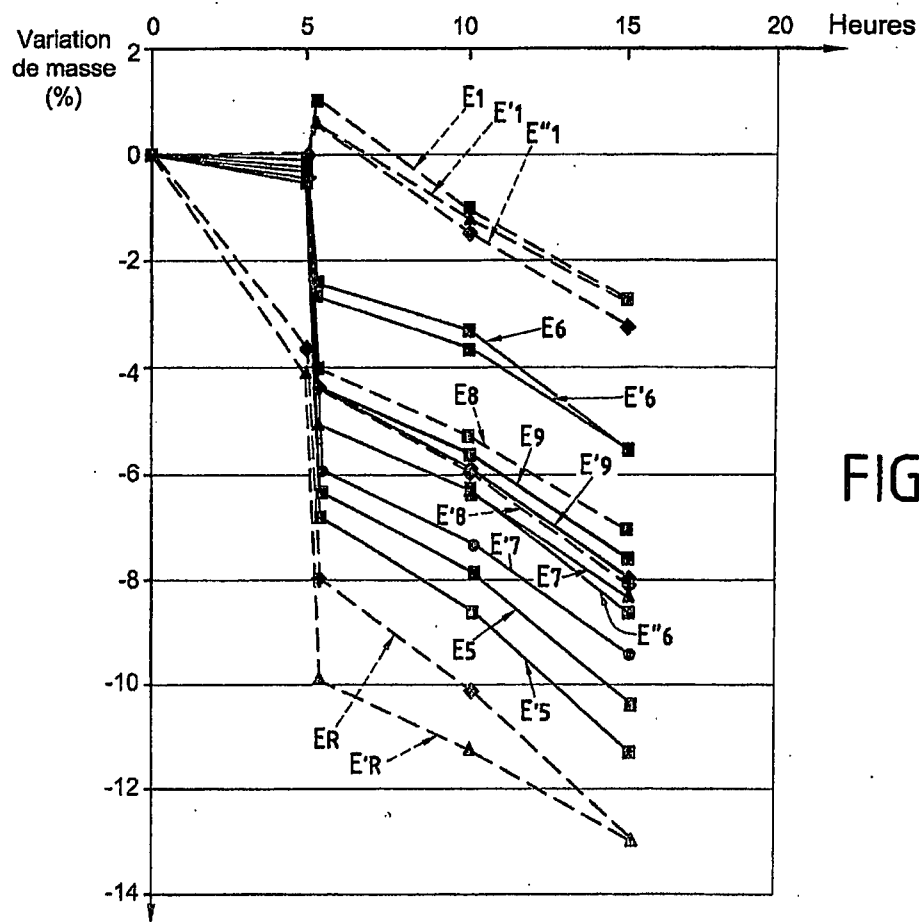


FIG.12

reçue le 03/05/04



26 bis, rue de Saint Pétersbourg - 75800 Paris Cedex 08

Pour vous informer : INPI DIRECT

☎ **0 825 83 85 87**

0,15 € TTC/min

Télécopie : 33 (0)1 53 04 52 65

BREVET D'INVENTION

CERTIFICAT D'UTILITÉ

Code de la propriété intellectuelle - Livre VI



N° 11235*03

DÉSIGNATION D'INVENTEUR(S) Page N° 1.. / 1..

(À fournir dans le cas où les demandeurs et les inventeurs ne sont pas les mêmes personnes)



Cet imprimé est à remplir lisiblement à l'encre noire

DB 113 @ W / 210103

Vos références pour ce dossier (facultatif)		1H272700/664.JJJ
N° D'ENREGISTREMENT NATIONAL		03 09424
TITRE DE L'INVENTION (200 caractères ou espaces maximum)		
Protection contre l'oxydation de pièces en matériau composite contenant du carbone et pièces ainsi protégées		
LE(S) DEMANDEUR(S) :		
SNECMA PROPULSION SOLIDE Les Cinq Chemins 33187 LE HAILLAN FRANCE		
DESIGNE(NT) EN TANT QU'INVENTEUR(S) :		
1 Nom		DISS
Prénoms		Pascal
Adresse	Rue	Résidence Les Météors - Apt 14 Place F. Mitterand
	Code postal et ville	33 131 1815 LE HAILLAN
Société d'appartenance (facultatif)		
2 Nom		THEBAULT
Prénoms		Jacques
Adresse	Rue	100, rue Etchenique
	Code postal et ville	33 131 21010 BORDEAUX
Société d'appartenance (facultatif)		
3 Nom		
Prénoms		
Adresse	Rue	
	Code postal et ville	
Société d'appartenance (facultatif)		
S'il y a plus de trois inventeurs, utilisez plusieurs formulaires. Indiquez en haut à droite le N° de la page suivi du nombre de pages.		
DATE ET SIGNATURE(S) DU (DES) DEMANDEUR(S) OU DU MANDATAIRE (Nom et qualité du signataire)		
Paris, le 30 Avril 2004		
Jean-Jacques JOLY CPI N° 92-1123		